





WATERPROOFED AND REINFORCED PLASTIC OBJECT AND METHOD FOR MAKING SAME

Patent number: WO0198072
Publication date: 2001-12-27
Inventor: DEHENNAU CLAUDE (BE); DE CANNIERE JEAN (BE)
Applicant: SOLVAY (BE); DEHENNAU CLAUDE (BE); CANNIERE JEAN DE (BE)
Classification:
- international: **B32B1/08; B32B27/00; F16L9/12; B32B1/00; B32B27/00; F16L9/00;** (IPC1-7): B32B1/10; B32B1/08; B32B27/00
- european: B32B1/08; B32B1/10; B32B27/00; F16L9/12G
Application number: WO2001EP07062 20010621
Priority number(s): FR20000008110 20000622

Also published as:

 US2004013823 (A1)
 FR2810578 (A1)

Cited documents:

 US5019309
 US5882741

Report a data error here

Abstract of WO0198072

The invention concerns a plastic object, in particular a tube, waterproofed with a thin liquid crystalline polymer (LCP) film in the form of strips wound above its outer surface and reinforced with an outer layer comprising an oriented polymer. The invention also concerns a method for making a tube by winding LCP strips and depositing an outer reinforcing layer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 décembre 2001 (27.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/98072 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **B32B 1/10**,
27/00, 1/08

(74) Mandataires : **DECAMPS, Alain** etc.; Département de
la Propriété Intellectuelle, Rue de Ransbeek 310, B-1120
Bruxelles (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP01/07062

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international : 21 juin 2001 (21.06.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/08110 22 juin 2000 (22.06.2000) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du
Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(71) Déposants et

(72) Inventeurs : **DEHENNAU, Claude** [BE/BE]; Chemin des
Postes 236, B-1410 Waterloo (BE). **DE CANNIERE, Jean**
[BE/BE]; Bosveldweg 79, B-1180 Bruxelles (BE).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.



WO 01/98072 A1

(54) Title: WATERPROOFED AND REINFORCED PLASTIC OBJECT AND METHOD FOR MAKING SAME

(54) Titre : OBJET IMPERMEABILISÉ ET RENFORCE EN MATIÈRE PLASTIQUE ET PROCÉDE POUR SA FABRICATION

(57) Abstract: The invention concerns a plastic object, in particular a tube, waterproofed with a thin liquid crystalline polymer (LCP) film in the form of strips wound above its outer surface and reinforced with an outer layer comprising an oriented polymer. The invention also concerns a method for making a tube by winding LCP strips and depositing an outer reinforcing layer.

(57) Abrégé : Objet en matière plastique, en particulier un tube, imperméabilisé par une couche mince de polymère à base de cristaux liquides (LCP) sous forme de bandes enroulées par-dessus sa surface externe et renforcé mécaniquement par une couche extérieure comprenant un polymère orienté. Procédé de fabrication d'un tel tube par enroulement de bandes de LCP et dépôt d'une couche extérieure de renforcement.

Objet imperméabilisé et renforcé en matière plastique et procédé pour sa fabrication

La présente invention concerne un objet en matière plastique imperméabilisé et renforcé pour résister aux sollicitations diverses.

Plus particulièrement, elle concerne l'imperméabilisation d'objets en matière plastique, notamment des objets creux, vis-à-vis des gaz et des liquides aqueux ou organiques pouvant éventuellement contenir des corps dissous et son renforcement mécanique pour lui conférer des propriétés de résistance supérieures à celles que présentent naturellement les objets simplement imperméabilisés.

Diverses techniques sont connues pour conférer des propriétés barrière à des surfaces d'objets en matière plastique. Deux approches différentes ont conduit à proposer des solutions qui ont été mises en œuvre dans les procédés de fabrication de ces objets. La première est basée sur le traitement superficiel de l'objet au moyen d'un plasma ou d'un réactif chimique tel que l'anhydride sulfurique ou le fluor gazeux susceptibles de modifier les molécules de la matière plastique situées à la surface de l'objet. Une autre approche consiste à intercaler dans l'épaisseur de la matière plastique constituant l'objet une couche comprenant une matière particulière, souvent elle-même thermoplastique, à propriété barrière vis-à-vis d'un ou de plusieurs gaz ou liquides. Dans ce dernier cas, on a fait un large usage des techniques de mise en œuvre par coextrusion.

A titre de matériau barrière, on utilise couramment des polymères fluorés, des polyamides, des polyacrylonitriles, des polyesters ainsi que des halogénures de polyvinylidène. Un matériau couramment employé est un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique (EVOH). L'efficacité barrière de ces matériaux n'est cependant jamais totale pour tous les types de gaz ou de liquide avec lesquels ils sont mis en contact. C'est pourquoi on a recherché des produits barrière plus efficaces que ceux cités supra. Des polymères à cristaux liquides (LCP) ont été proposés afin de pouvoir atteindre une imperméabilité quasi totale pour une gamme étendue de gaz et de liquides.

On connaît aussi une technique de production de tubes dont la matière plastique est biorientée dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe du tube, afin de lui conférer des propriétés de résistance mécanique améliorées.

COPIE DE CONFIRMATION

- 2 -

L'opération de biorientation ne peut cependant être effectuée que sur le tube préalablement formé par extrusion, ce qui rend le procédé discontinu et en grève le coût. Par ailleurs, le maintien de la biorientation de la matière lors de la pose de raccords nécessite l'observance de précautions particulières impliquant
5 l'utilisation de nombreux raccords spéciaux. Par ailleurs, le renforcement obtenu selon cette technique est surtout efficace dans le sens longitudinal et ne résout que très partiellement le problème de la résistance aux efforts radiaux qui représentent les contraintes maximales dans certaines applications, par exemple le transport de fluides sous pression. Jusqu'à présent, les tentatives effectuées
10 pour rendre le procédé de biorientation continu n'ont pas encore porté pleinement leurs fruits, en raison des contraintes technologiques et du surcoût important qu'elles induisent, en regard du gain de résistance encore insuffisant que l'on obtient.

Une autre solution de renforcement a été de placer des renforts sur des
15 tubes en matière plastique, comme par exemple un enroulement, en continu, de fibres (en verre, par exemple) imprégnées par une résine thermoplastique ou thermodurcissable (« COFITS »). Toutefois, cette solution n'est pas non plus sans défauts, car ces enroulements sont généralement fragiles et augmentent fortement la densité du tube renforcé résultant ainsi que son coût, notamment de
20 production. Par ailleurs, l'efficacité de ces renforcements ne demeure pas toujours stable au cours du temps et le recyclage des cassés de fabrication du tube et du tube en fin de vie est souvent difficile en raison de l'imbrication dans le polymère du tube de matières étrangères délicates à séparer.

Dans la demande internationale de brevet WO 99/57474 on décrit un tube
25 composite pour le transport d'eau chaude et froide comprenant un tube de base en polyéthylène réticulé et une couche barrière en LCP. Une variante de ce tube comprend en outre une couche externe jouant le rôle à la fois de protection mécanique et de barrière contre la diffusion d'oxygène.

De telles structures restent cependant relativement fragiles et résistent en
30 outre mal au fluage sous contrainte prolongée.

L'invention a pour but de pallier ces inconvénients et de fournir un objet en matière plastique qui comprend un film mince de LCP et qui résiste bien aux sollicitations mécaniques provenant de l'environnement dans lequel il est placé, sans perte notable de sa résistance pendant sa durée de vie.

35 A cet effet, l'invention concerne un objet en matière plastique, imperméabilisé et renforcé, caractérisé en ce qu'il comprend une structure de

base, une couche mince d'imperméabilisation à base de polymère à cristaux liquides (LCP) sous forme de bandes enroulées par-dessus sa surface externe et une autre couche extérieure de renforcement comprenant au moins un polymère orienté.

5 L'invention s'adresse à des objets en matière plastique, c'est-à-dire des solides dans les conditions ambiantes comprenant au moins une matière polymérique, en particulier un polymère thermoplastique. Ces objets peuvent se présenter sous toutes formes et dimensions.

10 En particulier, l'invention s'adresse à des corps creux, c'est-à-dire des objets qui présentent au moins une surface concave, délimitant un volume fermé ou non. Des exemples de tels corps creux sont les flacons et les réservoirs destinés à contenir un gaz et/ou un liquide.

15 D'autres types de corps creux auxquels s'adresse avantageusement l'invention sont les tuyaux et les tubes, tels que, par exemple, les canalisations d'adduction d'eau, les tubes utilisés dans les applications du génie chimique, les tuyaux en matière plastique à usage médical et les conduites d'alimentation en air ou en carburant des moteurs de véhicules automobiles.

20 L'invention convient particulièrement bien dans le cas de tubes de grand diamètre (d'au moins 30 mm, de préférence, d'au moins 100 mm et particulièrement préféré d'au moins 200 mm), tels que, par exemple, les tubes de transport d'eau potable.

Par matière plastique on entend désigner toute matière comprenant au moins un polymère en résine de synthèse.

25 Tous les types de matière plastique peuvent convenir. Des matières plastiques convenant bien appartiennent à la catégorie des matières thermoplastiques.

30 Par matière thermoplastique, on désigne tout polymère thermoplastique, y compris les élastomères thermoplastiques, ainsi que leurs mélanges. On désigne par le terme "polymère" aussi bien les homopolymères que les copolymères (binaires ou ternaires notamment). Des exemples de tels copolymères sont, de manière non limitative: les copolymères à distribution aléatoire, les copolymères séquencés, les copolymères à blocs et les copolymères greffés.

35 Tout type de polymère ou de copolymère thermoplastique dont la température de fusion est inférieure à la température de décomposition conviennent. Les matières thermoplastiques de synthèse qui présentent une plage de fusion étalée sur au moins 10 degrés Celsius conviennent particulièrement

bien. Comme exemple de telles matières, on trouve celles qui présentent une polydispersion de leur masse moléculaire.

En particulier, on peut utiliser des polyoléfines, des polyhalogénures de vinyle, des polyesters thermoplastiques, des polycétones, des polyamides et leurs
5 copolymères. Un mélange de polymères ou de copolymères peut aussi être utilisé, de même qu'un mélange de matières polymériques avec des charges inorganiques, organiques et/ou naturelles comme, par exemple, mais non limitativement : le carbone, les sels et autres dérivés inorganiques, les fibres
10 naturelles ou polymériques. Il est également possible d'utiliser des structures multicouches constituées de couches empilées et solidaires comprenant au moins un des polymères ou copolymères décrits *supra*.

Les polyhalogénures de vinyle et les polyoléfines sont généralement préférés.

Un polymère souvent employé est le polyéthylène. D'excellents résultats
15 ont été obtenus avec du polyéthylène haute densité (PEHD).

L'objet selon l'invention est imperméabilisé, c'est-à-dire capable de pouvoir retenir certaines matières en contact avec sa surface et bloquer la migration de ces matières au travers de sa masse. En l'occurrence, les objets selon l'invention sont imperméables aux gaz et aux liquides aqueux ou
20 organiques susceptibles d'entrer en contact avec eux. Parmi les gaz couramment rencontrés on peut citer, l'air, l'oxygène et l'anhydride carbonique. Parmi les liquides, comprenant éventuellement un soluté inorganique ou organique, on rencontre l'eau, les alcools aliphatiques et alicycliques, les hydrocarbures et, en particulier, les essences carburants pour moteurs à combustion interne et le gasoil
25 pour moteurs Diesel. L'objet imperméabilisé est aussi susceptible d'entrer en contact avec plusieurs liquides et/ou gaz différents en mélange.

Selon l'invention, l'objet comprend une structure de base, c'est-à-dire une structure comprenant une composition de matière de base polymérique. La composition de matière de base est une composition polymérique qui représente
30 au moins 60 % en poids du poids total de l'objet renforcé.

Par objet renforcé, on entend désigner un objet dont les propriétés mécaniques intrinsèques de la structure de base qui le constitue sont modifiées par la présence d'une couche de matière additionnelle distincte de la structure de base et qui apporte par sa présence un supplément de résistance mécanique.

35 Par polymère à cristaux liquides (Liquid Crystal Polymer ou « LCP »), on entend désigner un polymère dont les molécules se présentent dans un état fluide

et ordonné dans une gamme de températures intermédiaires entre celles qui correspondent à l'état solide et celles correspondant à l'état fondu complètement désordonné (polymère thermotropique) ou encore un polymère susceptible de se présenter à l'état ordonné en solution (polymère lyotropique). Les LCP
5 présentent généralement des propriétés d'anisotropie et/ou de biréfringence à l'état fondu.

De préférence, le LCP utilisé dans le procédé selon l'invention appartient à la classe des polymères thermotropiques. De tels polymères comprennent généralement des chaînes allongées où alternent des unités rigides et des unités
10 flexibles.

Comme exemples de polymères LCP thermotropiques, on peut citer : les copolyesters de l'acide p-hydroxybenzoïque et de l'acide 6-hydroxy-2-naphtoïque connus sous la marque VECTRA® et les copolyesters de l'acide p-hydroxybenzoïque avec l'acide téréphtalique et le 4,4'-biphénol
15 connus sous la marque XYDAR®.

Des exemples de tels polymères sont donnés dans l'ouvrage « Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, édité par John Wiley & Sons, New-York, 1987 Vol. 9, pages 1 à 61 et en particulier les polyesters des tableaux 12 (pages 50 et 51) et 13 (page 52).

20 Par couche mince à base de LCP, on désigne un film comprenant un LCP, dont la largeur ne dépasse pas 0,5 m et l'épaisseur n'excède pas 0,25 mm et, de préférence, n'excède pas 0,1 mm. Tout particulièrement préférés sont les films d'au moins 0,01 mm d'épaisseur et, mieux encore, 0,005 mm.

Dans ces bandes le LCP peut être le seul constituant. Ces bandes peuvent
25 aussi être constituées d'un mélange d'au moins deux LCP différents. Alternativement, les bandes peuvent encore être constituées d'un alliage de LCP avec d'autres polymères dans lequel le LCP forme la phase continue.

Selon l'invention, la couche mince à base de LCP est constituée de bandes comprenant ce LCP enroulées autour de l'objet imperméabilisé.

30 Ces bandes peuvent, par exemple, être enroulées autour de l'objet en une seule épaisseur de bandes qui se recouvrent partiellement sur au plus 10 % de leur surface. Elles peuvent encore, de manière alternative et préférée, ne pas se recouvrir et être disposées plutôt à spires jointives autour de l'objet imperméabilisé, c'est-à-dire de manière telle que les spires successives soient
35 déposées contre la spire précédente, sans la recouvrir.

- 6 -

Lorsque l'objet imperméabilisé présente une symétrie de révolution, les bandes de LCP peuvent avantageusement être enroulées selon une direction qui fait un angle aigu avec la direction de l'axe de révolution de l'objet. Cet angle peut être imposé de telle sorte par exemple que, compte tenu de la largeur de la

5 bande de LCP, deux spires adjacentes soient toujours jointives. Cet angle est choisi ne dépassant pas 90 degrés. De préférence, il ne dépasse pas 75 degrés. De manière la plus préférée, cet angle ne dépasse pas 60 degrés. Il convient que cet angle ne soit par ailleurs pas inférieur à 0 degré et, de préférence, pas inférieur à 10 degrés. De manière la plus préférée, cet angle n'est pas inférieur à 20 degrés.

10 Avantageusement, l'objet imperméabilisé selon l'invention comprend au moins une épaisseur de bandes enroulées.

Il peut être intéressant, dans certains cas, que deux épaisseurs adjacentes quelconques de bandes présentent un angle égal et de signe opposé par rapport à une direction perpendiculaire à la direction de l'axe de symétrie de révolution de

15 l'objet imperméabilisé.

Selon l'invention, la couche mince à base de LCP est enroulée par-dessus la surface externe de l'objet imperméabilisé. On entend par là que, dans le cas des objets creux, la couche mince est enroulée du côté convexe de l'objet. Dans le cas d'un objet plein, elle est enroulée à la périphérie de l'objet, sur la surface

20 qui le sépare du monde extérieur.

Selon l'invention, l'objet imperméabilisé et renforcé comprend aussi une autre couche extérieure de renforcement.

Cette autre couche de renforcement est située au-dessus de la couche mince à base de LCP. Elle a pour fonction d'apporter un supplément de

25 résistance mécanique à l'objet imperméabilisé et renforcé.

Selon l'invention, la couche de renforcement comprend au moins un polymère orienté. Elle peut comprendre un seul polymère orienté. Alternativement, elle peut aussi comprendre un mélange de plusieurs polymères et éventuellement d'additifs non polymériques dont au moins un des polymères

30 est orienté. Le polymère peut être tout polymère thermoplastique susceptible de pouvoir être présent dans la couche de renforcement sous forme orientée, c'est-à-dire ayant au moins 20 % en poids des chaînes moléculaires qui le composent disposées selon au moins une même direction. On peut choisir pour polymère orienté tout type de polymère thermoplastique qui se prête bien à l'orientation de

35 ses chaînes de molécules. Si plusieurs polymères orientés sont présents, ils peuvent partager la même direction d'orientation. Alternativement, ils peuvent

être orientés selon plusieurs directions différentes. De préférence, lorsque l'objet possède une forme allongée dans une direction particulière, au moins un des polymères orienté l'est dans une direction comprise entre +20 degrés et -20 degrés d'une direction perpendiculaire à cette direction particulière.

5 Le polymère orienté des bandes peut être de même nature qu'un des polymères compris dans l'objet, notamment dans la structure de base de celui-ci. Il peut aussi, au contraire, être un polymère non présent dans cet objet, si les circonstances d'utilisation l'exigent ou sont peu compatibles avec l'emploi d'un polymère identique.

10 Dans l'objet imperméabilisé et renforcé selon l'invention, les bandes formant la couche mince à base de LCP présentent avantageusement aussi une structure moléculaire orientée.

 Cette structure peut être mono-orientée, c'est-à-dire orientée dans une seule direction. Dans ce cas, la direction d'orientation est généralement celle de
15 la longueur de la bande enroulée formant la couche mince.

 Alternativement, la structure des bandes formant cette couche mince peut aussi être multi-orientée, c'est-à-dire orientée dans au moins deux directions. Une telle structure existe par exemple dans les bandes à base de LCP qui ont été fabriquées par extrusion au travers d'une filière contra-rotative par rapport au
20 sens de rotation de la vis d'extrusion.

 Selon une forme de réalisation particulière de l'objet conforme à l'invention, au moins une couche adhésive est intercalée entre deux couches adjacentes quelconques de la structure.

 Par couche adhésive, on entend désigner toute couche comprenant un
25 adhésif compatible avec les constituants d'au moins une des couches adjacentes. L'adhésif le plus employé est généralement un adhésif polymère se présentant sous la forme d'une polyoléfine fonctionnalisée. Par polyoléfine fonctionnalisée, on entend désigner toute polyoléfine comprenant, outre des unités dérivées d'oléfines, des unités monomériques fonctionnelles. Celles-ci peuvent être
30 incorporées soit dans la chaîne principale de la polyoléfine, soit dans ses chaînes latérales. Elles peuvent également être incorporées directement dans le squelette de ces chaînes principales et latérales, par exemple par copolymérisation d'un ou de plusieurs monomères fonctionnels avec le ou les monomères oléfiniques ou encore résulter du greffage d'un ou de plusieurs monomères fonctionnels sur
35 lesdites chaînes, ultérieurement à la fabrication de la polyoléfine. Plusieurs polyoléfines fonctionnalisées peuvent aussi être utilisées en mélange.

On choisit les unités monomériques fonctionnelles de la polyoléfine fonctionnalisée parmi les acides carboxyliques, les diacides carboxyliques, les anhydrides correspondant à ces diacides et les groupes époxy. Ces unités monomériques proviennent généralement de la copolymérisation ou du greffage d'au moins un monomère insaturé possédant les mêmes fonctions. Des exemples de monomères utilisables sont, non limitativement, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'anhydride maléique, l'anhydride fumarique, l'anhydride itaconique, les éthers et les esters vinyliques. De préférence, les unités monomériques fonctionnelles proviennent de la copolymérisation ou du greffage d'anhydride maléique.

D'autres adhésifs intéressants qui peuvent aussi être employés sont les copolymères à base d'éthylène (« E ») et de méthacrylate de glycidile (« GMA ») et les terpolymères E/MA/GMA, E/BA/GMA et E/VAC/GMA dans lesquels MA et BA symbolisent, respectivement, les acrylates de méthyle et de butyle et VAC l'acétate de vinyle.

L'invention est bien adaptée à un objet présentant une structure de base en forme de tube creux en matière plastique obtenu par extrusion.

L'extrusion se fait dans une machine à vis qui mélange et force la matière plastique fondue au travers d'une filière.

Selon une autre forme de réalisation de l'objet selon l'invention, la couche de renforcement est choisie parmi une couche formée de bandes de polymère orienté et une couche continue de polymère orienté. Dans le premier cas, les bandes sont enroulées autour de l'objet imperméabilisé, de la même manière que les bandes composant la couche à base de LCP décrites ci-dessus.

Selon une dernière forme de réalisation préférée de l'objet selon l'invention, il comprend en outre une couche extérieure supplémentaire de finition comprenant elle-même un polymère de même nature que celui de la structure de base. Ce polymère est souvent choisi parmi les polyhalogénures de vinyle et les polyoléfines. La couche de finition remplit notamment les buts de protéger les couches sous-jacentes et de régler de manière précise la forme extérieure de l'objet.

Parfois, elle permet aussi la pose et l'accrochage plus facile de raccords, dans le cas où l'on désire assembler un certain nombre d'objets. Cette dernière fonction est particulièrement utile lorsque l'objet est un tube.

L'épaisseur d'une couche de finition externe est le plus souvent d'au moins 0,5 mm. Elle ne dépasse généralement pas 2 mm.

Un exemple de structure préférée est le suivant :

A/B/C/D/E/F

dans laquelle,

- 5 • A est un polymère thermoplastique extrudé, par exemple du polyéthylène haute densité (« PEHD »),
- B est une couche adhésive,
- C est une couche mince d'imperméabilisation à base de LCP sous forme de bandes enroulées à spires jointives,
- D est une autre couche adhésive,
- 10 • E est une couche de renforcement sous forme de bandes de matière thermoplastique orientée,
- F est une couche extérieure de finition en matière thermoplastique.

15 Une structure alternative consiste à intercaler dans la structure précédente une couche supplémentaire de protection faisant office d'écran thermique entre les couches E et F. Cette alternative évite les faibles taux d'orientation de la couche de renforcement qui peuvent survenir lors de la pose de la couche de finition, par relaxation sous l'effet de la chaleur des orientations moléculaires de la couche de renforcement.

20 L'invention concerne aussi un procédé pour la fabrication d'un tube imperméable et renforcé, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes, dans l'ordre indiqué:

- extrusion d'un tube en matière thermoplastique,
- enroulement sur le tube d'au moins une couche de bande mince comprenant un LCP, en guise de couche d'imperméabilisation,
- 25 • dépôt d'une couche extérieure de renforcement.

Les définitions des termes employés ici pour le procédé sont *mutatis mutandis* les mêmes que celles déjà exposées plus haut à propos de l'objet.

Lorsque la structure de la couche de renforcement est multi-orientée, elle convient mieux pour une mise en œuvre par la technique de co-extrusion.

30 Selon l'invention, le dépôt de la couche extérieure de renforcement est effectué selon la méthode de coextrusion d'une couche de polymère orienté, pendant l'extrusion du tube en matière thermoplastique.

Alternativement, ce dépôt peut aussi s'effectuer par enroulement d'au moins deux couches croisées de bandes de polymère orienté.

35 Selon une forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention, on enduit au moins les bandes de la couche d'imperméabilisation ou la couche de

- 10 -

renforcement au moyen d'une composition adhésive avant leur mise en œuvre sur le tube.

Un procédé alternatif consiste à enduire la structure de base d'une composition adhésive. On peut aussi combiner l'enduction d'au moins une
5 couche d'imperméabilisation ou de renforcement au moyen d'une composition adhésive avec l'enduction de la structure de base. Si la structure de base et/ou plusieurs couches sont enduites, la composition adhésive utilisée peut être différente pour la structure de base et/ou chacune des couches. Alternativement, la composition adhésive peut aussi être semblable pour la structure de base et/ou
10 pour toutes les autres couches, lorsque sa compatibilité avec chacune de celles-ci ne pose pas de problème.

Selon une autre forme de réalisation particulière conforme à l'invention, on recouvre le tube muni de sa couche de renforcement d'une couche supplémentaire extérieure de finition comprenant un polymère choisi parmi les
15 polyhalogénures de vinyle et les polyoléfines.

La nature des adhésifs employés et la définition de la couche extérieure de finition sont semblables à celles déjà décrites *supra* à propos de l'objet.

REVENDICATIONS

1 - Objet en matière plastique, imperméabilisé et renforcé, caractérisé en ce qu'il comprend une structure de base, une couche mince d'imperméabilisation à base de polymère à cristaux liquides (LCP) sous forme de bandes enroulées par-dessus sa surface externe et une autre couche extérieure de renforcement comprenant au moins un polymère orienté.

2 - Objet selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la couche mince à base de LCP présente une structure moléculaire choisie parmi les structures mono- et multi-orientées.

3 - Objet selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une couche adhésive est intercalée entre deux couches adjacentes quelconques de la structure.

4 - Objet selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la structure de base est un tube creux en matière plastique obtenu par extrusion.

5 - Objet selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de renforcement est choisie parmi une couche formée de bandes de polymère orienté et une couche continue de polymère orienté.

6 - Objet selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une couche extérieure supplémentaire de finition qui comprend un polymère de même nature que celui de la structure de base.

7 - Procédé pour la fabrication d'un tube imperméable et renforcé mécaniques, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes, dans l'ordre indiqué :

- extrusion d'un tube en matière thermoplastique,
- enroulement sur le tube d'au moins une couche de bande mince comprenant un LCP, en guise de couche d'imperméabilisation,
- dépôt d'une couche extérieure de renforcement.

- 12 -

8 – Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le dépôt de la couche de renforcement est effectué selon la méthode de coextrusion d'une couche de polymère orienté ou par enroulement d'au moins deux couches croisées de bandes de polymère orienté.

5 9 – Procédé selon une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce qu'on enduit au moins la structure de base et/ou les bandes de la couche d'imperméabilisation ou la couche de renforcement au moyen d'une composition adhésive avant leur mise en œuvre.

10 10 - Procédé selon une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que l'on recouvre le tube muni de sa couche d'imperméabilisation et de sa couche de renforcement d'une couche supplémentaire extérieure de finition comprenant un polymère choisi parmi les polyhalogénures de vinyle et les polyoléfines.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No
EP 01/07062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B1/10 B32B27/00 B32B1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 019 309 A (BRUNNHOFER ERWIN) 28 May 1991 (1991-05-28) claims 1,5-10 column 3, line 15 - line 22 column 4, line 24 - column 5, line 12 -----	1-10
X	US 5 882 741 A (RUBIN LESLIE S ET AL) 16 March 1999 (1999-03-16) claims 1-3,7,8,14 column 6, line 26 - line 34 example 3 -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 September 2001

Date of mailing of the international search report

05/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In
national Application No
PCT/EP 01/07062

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5019309	A	28-05-1991	DE 3901928 C1	08-03-1990
			AT 88947 T	15-05-1993
			DE 58904286 D1	09-06-1993
			EP 0379637 A2	01-08-1990
			ES 2016775 T3	01-11-1993
			JP 2241720 A	26-09-1990
US 5882741	A	16-03-1999	AU 1839297 A	20-08-1997
			CA 2259363 A1	31-07-1997
			EP 0954428 A1	10-11-1999
			WO 9727038 A1	31-07-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D: Internationale No
PCT/EP 01/07062

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B32B1/10 B32B27/00 B32B1/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 019 309 A (BRUNNHOFER ERWIN) 28 mai 1991 (1991-05-28) revendications 1,5-10 colonne 3, ligne 15 - ligne 22 colonne 4, ligne 24 - colonne 5, ligne 12 -----	1-10
X	US 5 882 741 A (RUBIN LESLIE S ET AL) 16 mars 1999 (1999-03-16) revendications 1-3,7,8,14 colonne 6, ligne 26 - ligne 34 exemple 3 -----	1-10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 septembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/10/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Girard, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Internationale No
PCT/EP 01/07062

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5019309	A	28-05-1991	DE 3901928 C1	08-03-1990
			AT 88947 T	15-05-1993
			DE 58904286 D1	09-06-1993
			EP 0379637 A2	01-08-1990
			ES 2016775 T3	01-11-1993
			JP 2241720 A	26-09-1990
US 5882741	A	16-03-1999	AU 1839297 A	20-08-1997
			CA 2259363 A1	31-07-1997
			EP 0954428 A1	10-11-1999
			WO 9727038 A1	31-07-1997